

ACRYLONITRILE POLYMER MOLDED ARTICLE

Patent number: JP55115440
Publication date: 1980-09-05
Inventor: OOTANI TAKEJI; OGINO NOBORU; SHINKAI YUKIO
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO
Classification:
- **international:** C08K3/08; C08L33/20; D01F6/18
- **european:**
Application number: JP19790021648 19790226
Priority number(s): JP19790021648 19790226

Abstract of JP55115440

PURPOSE: To provide a title polymer molded article showing anti-fungal property, anti-bacterial property as well as having low electrostatic chargeability and being useful as a fiber material for socks, an insole material, an air filter or the like, which article containing zinc powder as a filler.

CONSTITUTION: To 99.9-70wt% of an acrylonitrile polymer obtained by polymerizing acrylonitrile or copolymerizing about 40wt% of acrylonitrile and below about 60wt% of other vinyl monomer, 0.1-30wt% of zinc powder of which particle size is pref. below 1 μ m is added. In the addition of zinc powder to the acrylonitrile polymer, it is necessary to uniformly disperse said zinc powder into a spinning stock solution by using a gorine mixer or the like in producing an acrylonitrile fiber and monofilament fineness of said acrylonitrile fiber is pref. within a range of 0.5-20 denier.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-115440

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月5日

C 08 L 33/20

6779-4 J

C 08 K 3/08

6911-4 J

D 01 F 6/18

6768-4 L

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ アクリロニトリル系重合体成型物

ケ丘1-164

⑮ 特 願 昭54-21648

⑯ 発 明 者 新海幸雄

保谷市柳沢2-9-7

⑰ 出 願 昭54(1979)2月26日

⑰ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

⑱ 発 明 者 大谷武治

東京都中央区京橋2丁目3番19

大竹市黒川3丁目2-5

号

⑲ 発 明 者 荻野登

⑳ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

広島県佐伯郡五日市町大字八幡

明 細 書

1. 発明の名称

アクリロニトリル系重合体成型物

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛粉末0.1~30重量%とアクリロニトリル系重合体99.9~70重量%とを付型せしめた成型物。

(2) 成型物が単繊維繊度0.5~20デニールなるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の成型物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリロニトリル系成型物、とくに亜鉛粉末を充填材として含む新規なアクリロニトリル系成型物に関するものである。

アクリロニトリル系成型物、とくに繊維はサニタリー分野で利用されるマットやカーペット類や毛布などの素材として有用なものであるが、これらの分野に於て用いる成型物は防菌性や防霉性を有しているものであることが強く要望さ

れるようになってきた。防霉、防菌作用を有する物質としては、銅化合物やアゾール誘導体が知られており、これらの化合物を通直アクリロニトリル系重合体へ添加する方法が検討されているが、銅化合物を用いる方法は、銅自体の有する色の問題、製品の使用時に於ける銅水酸化物の生成などの不都合な問題が生じ、また、有機防霉剤には毒性の問題があるなどの点が、その実用化を妨げている。

本発明者等は防霉、防菌効果を有すると共に上述した如き不都合の生じにくいアクリロニトリル系成型物を得ることを目的として検討中のところ、亜鉛粉末がアクリロニトリル系重合体に比較的容易に混合し得ると共に、優れた防霉、防菌効果を示し、かつ、合成繊維の欠点である静電気帯電性を低減しうる効果を成型物に付与しうることを見出し本発明を完成した。

本発明の要旨とするところは、亜鉛粉末0.1~30重量%とアクリロニトリル系重合体99.9重量%とよりなるアクリロニトリル系重合体成

(1)

(2)

型物にある。

本発明を実施するに際して用いるアクリロニトリル系重合体は成形性とくに、繊維形成能を有するものならば、いかなるアクリロニトリル系重合体をも用いることが可能であり、例えばアクリロニトリルを40重量%以上と他のビニルモノマー、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸またはメタクリル酸或いはこれら酸のアルキルエステル類、アクリルアミドまたはメタクリルアミド或いはこれらアミドの誘導体類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸などを適宜組合せたものを60重量%以下なる割合で共重合せしめたものをその具体例として挙げることができる。

本発明を実施するに際して用いる亜鉛粉末は通常その粒径が 1μ 以下のものであることが望ましく、その使用量は、アクリロニトリル系重合体組成物中に0.1～30重量%なる割合で含

(3)

紡糸に於て用いるノズルの径の $1/10$ 以下になるように均一に分散せしめておくことが必要であり、分散装置として、とくに、ゴーリンミキサーやパイプラインミキサーを使用することによつて凝集粒子径の小さな原液を容易に調整することができる。

亜鉛粒子のアクリロニトリル系重合体への分散方法は、当該成型物中へ均一に分散せしめる方法、海島構造となるような分散する方法、レスコア型構造に分散せしめる方法などを用いることができる。かくの如く、亜鉛粉末を繊維断面に対し、分離された状態で、かつ、繊維軸方向に配向させる際には、亜鉛粉末に対して親和性の良好な重合体を、その担体として用いることもでき、このような重合体としては親水性重合体を用いるのが好ましく、例えば、ポリエステルとポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールとのブロックポリエーテルエステルやポリエーテルエステルとアクリロニトリルとのグラフ

(5)

まれるようにすることが必要である。

亜鉛粉末の含有量が0.1重量%未満である場合には得られる成型物の防黴、防菌効果を十分なものとすることはできない。一方亜鉛粉末の含有量が30重量%を超えて多くなると、防黴、防菌効果の点では好ましいものとなるが、成型物の機械的強度などの特性が著るしく低下するので好ましくなく、通常は1～20重量%なる範囲で用いるのがよい。

亜鉛粉末のアクリロニトリル系重合体への添加は、通常の混合法により実施し得るが、アクリロニトリル系繊維を作る場合には、亜鉛粉末を含有する紡糸原液の紡糸性を低下せしめないものとしておくことが重要であり、この紡糸性が不良な原液を用いると、紡糸時の糸切れが多発すると共に、紡糸浴や、糸洗浄工程で亜鉛粉末の脱落などの不都合が起るので好ましくない。亜鉛粉末の紡糸原液中での分散状態は原液を顕微鏡下で観察すれば容易に判別することができる。紡糸原液中の亜鉛粉末の凝集粒子径はその

(4)

ト重合体、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートとアクリロニトリルを主成分とする共重合体などを挙げるることができる。上記複合状態の糸中の亜鉛粉末含有ポリマー成分の径は0.5～2 μ 程度であり、かつ成型物の長さ方向、とくに繊維軸方向に細線状に配向分配された構造となつているのが、本発明で得られる繊維の防黴効果を有効に発揮せしめるには好ましい。また、上記亜鉛粉末含有層を担持するアクリロニトリル系重合体層は、他の充填材を含まないものであつてもよいが、酢酸亜鉛や酢化タタン、或いは水酸化アルミなどの充填材を30重量%以下なる割合で含むものとすることによつて、得られた成型物、とくに繊維の外観を良好なものとするすることができる。

本発明のアクリロニトリル系繊維の単繊維強度は0.5～20デニールなる範囲であることが好ましく、単繊維強度が0.5デニール未満なるものは、その機械的強度の点が不足しがちとなり、一方、単繊維強度が20デニールを超えて

(6)

大きくなると、得られる繊維の諸性能の低下をきたし易く、とくに繊維の結節強度の低下が著るしく、かつ、防霉、防菌効果を有効に発揮せしめうる繊維とするために、過剰の亜鉛粉末を過剰に用いる必要が生じるようになるので好ましくない。

また、亜鉛粉末を成型物、とくに繊維中に繊維軸方向に配向せしめる方法を採用する際には、亜鉛粉末を担持せしめる重合体中に亜鉛粉末が100重量%以下、好ましくは0.5~30重量%なる範囲となるようにするのがよい。

本発明のアクリロニトリル系成型物を得るには通常の成型法により作ることができるが、繊維を作るに際しては、特定量の亜鉛粉末を含有する紡糸原液を通常の湿式法、乾式法、乾-湿式法、半溶融紡糸法などによって紡糸すればよく、紡糸ノズルとしては単一のノズルや、コンジュゲート用ノズル、海島紡維製造用複合ノズルや層状繊維製造用ノズルを用いることができる。

(7)

この重合体溶液に亜鉛含有スラリーを加え、亜鉛含有量が繊維重量に対し、第1表に示す如くなし、この混合液を加熱溶解後紡糸原液となし、0.12mmφ5000ホールのノズルから40%ジメチルアセトアミド水溶液よりなる30℃の凝固浴中に吐出し、水洗延伸、緻密化処理をした。紡糸状況及び得られた繊維の防霉効果を試験した結果を第1表に示した。

第1表

サンプル No.	亜鉛粉末含有量 (%)	紡糸状況糸切れの有無	防菌性試験
1	-	無	抑制効果なし
2	10	"	" 有
3	15	"	"
4	20	"	"

第1表中抗菌試験は19の繊維を、ペトリ皿中に栄養基質を含む寒天を入れたペトリ皿に入れ、この栄養基質表面にカンジタ病原菌懸濁液を均質にふりかけ、28℃で48時間培養し

(9)

本発明のアクリロニトリル系成型物は、その中に含まれる亜鉛粉末の効果によつて優れた防霉性、防菌性を示し、クツ下用繊維素材、中敷用素材、或いは病院をはじめとするサニタリー分野で使用するカーベット素材、エアフィルター、シート等、更には、水戸適用素材、布タワシなどの素材として広く利用することができるものである。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

アクリロニトリル92重量%、酢酸ビニル8%からなるアクリロニトリル共重合体を5重量%添加したジメチルアセトアミド溶液70部に亜鉛粉末30部を加え、亜鉛含有スラリーを調整し、ゴーリンミキサーにより100kg/cm²の循環処理で粉碎しこれをスラリーとした。

一方、上記アクリロニトリル共重合体を-5℃に冷却したジメチルアセトアミドに加えてスラリーを調製し、重合体濃度が24.5%とした。

(8)

た結果を示したものである。

実施例 2

縮合度約30のラウロキシポリエチレングリコールメタクリレート30部とメチルメタクリレート70部の共重合体(I)と、ラウロキシポリエチレングリコールメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合比3:7なる共重合成分Aに対し、アクリロニトリルBを当量なる割合でブロック共重合したAB型ブロック共重合体とを重合体(I)85部、AB型ブロック共重合体15部なる割合となるように混合し、このものを重合体濃度10重量%になるようにジメチルアセトアミドに溶解し、これに亜鉛粉末を重合体に対し30重量%になるように混合しゴーリンミキサーにて均一になるように攪拌混合し亜鉛粉末含有スラリーを作った。

一方、アクリロニトリル94重量%、メチルメタクリレート6重量%、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ0.2重量%なる割合で比粘度0.170の重合体をジメチルアセトアミドに重合体濃度

(10)

24重量%になるように溶解し、酸化した亜鉛を重合体に対し20重量%となるように混合溶解した。

酸化した亜鉛含有アクリロニトリル系重合体スラリーを、酸化した亜鉛含有重合体スラリーに添加した混合物を紡糸原液とし、孔径0.08mm、孔数200のノズルを用いて温度40℃、シメチルアセトアミド30%水溶液よりなる凝固浴中に吐出し、水洗、延伸、乾燥緩和処理を行い亜鉛粉末含有ファイブリルを有し、亜鉛含有量10%のアクリロニトリル系繊維を得た。得られた繊維を実施例1と同様にして、その抗菌性を測定した結果、良好な抗菌性を示した。

また、得られた繊維のファイブリル層とアクリロニトリル系重合体層との接着性が極めて良好であり、スタチックオネストメーターを用い、印加電圧1万V、印加時間30秒、試料回転数1000rpmにて印加し、格電量の半減期を求めたところ10秒以内であり良好な静電性を示した。

(11)